

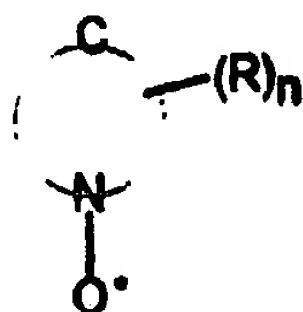


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C09K 15/30, C07C 15/44, 309/29</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/45385</b> (43) Date de publication internationale: 15 octobre 1998 (15.10.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00702 (22) Date de dépôt international: 7 avril 1998 (07.04.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/04230                      7 avril 1997 (07.04.97)                      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA-CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): LARTIGUE-PEYROU, Françoise [FR/FR]; 127 bis, rue Pagère, F-69500 Bron (FR). (74) Mandataire: LE GUEN, Gérard; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: 80%;"> <p style="font-size: 24px; margin: 0;">PTO 2004-0439</p> <p style="margin: 0;">S.T.I.C. Translations Branch</p> </div>			

(54) Title: COMPOSITION INHIBITING RADICAL POLYMERISATION OF ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS AND METHOD FOR INHIBITING RADICAL POLYMERISATION OF SAID MONOMERS

(54) Titre: COMPOSITION INHIBITRICE DE LA POLYMERISATION RADICALE DE MONOMERES INSATURES ETHYLENIQUEMENT AINSI QUE PROCEDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION RADICALE DESDITS MONOMERES



(I')

## (57) Abstract

The invention concerns a composition for inhibiting the radical polymerisation of ethylenically unsaturated monomers characterised in that it comprises at least a nitroxide derivative of formula (I') in which: the point on the nitroxyl function oxygen atom represents a non-paired electron; C represents with the nitroxyl function a heterocycle with five vertices, saturated or unsaturated and comprising in position 3 relative to the nitroxyl function a heteroatom selected among nitrogen, sulphur and oxygen, provided that when the heteroatom is a nitrogen atom it carries as the case may be a hydrogen atom or a (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>) alkyl group; n represents a whole number between 1 and 7; R represents a hydrocarbon radical which can be an acyclic aliphatic or a saturated or unsaturated cycloaliphatic or an aromatic radical or an optionally substituted arylalkyl radical; or two R groups carried by a common carbon of the heterocycle constitute with the latter an optionally substituted cycloalkyl radical.

## (57) Abrégé

L'invention a pour objet une composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un dérivé nitroxyde de formule (I') dans laquelle: le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxyde désigne un électron non apparié; C représente avec la fonction nitroxyde un hétérocycle à cinq sommets, saturé ou insaturé et comprenant en position 3 par rapport à la fonction nitroxyde un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre et l'oxygène, étant entendu que lorsque l'hétéroatome est un atome d'azote il porte le cas échéant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle; n représente un entier compris entre 1 et 7 et R représente un radical hydrocarboné qui peut être un radical aliphatique acyclique ou cycloaliphatique saturé ou insaturé ou aromatique ou un radical arylalkyle éventuellement substitué; ou bien deux groupes R portés par un même carbone de l'hétérocycle constituent avec celui-ci un radical cycloalkyle éventuellement substitué.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

"Composition inhibitrice de la polymérisation radicalaire de monomères insaturés éthyléniquement ainsi que procédé d'inhibition de la polymérisation radicalaire desdits monomères.

L'invention concerne une composition utilisable comme inhibiteur de la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique et un procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire de tels monomères insaturés.

5 Les monomères à insaturation éthylénique sont enclins à polymériser spontanément sous l'action de la chaleur. Or, une polymérisation prématurée doit être évitée lors de la fabrication, de la purification et du stockage desdits monomères. En cours de fabrication ou de purification, une polymérisation précoce est préjudiciable puisqu'elle provoque une chute des  
10 rendements de production et un encrassement des installations rendant souvent nécessaire l'arrêt momentané de la production pour des raisons de maintenance. Du fait de l'exothermicité de la réaction de polymérisation, des explosions et incendies sont également à craindre.

La distillation de certains monomères à insaturation éthylénique est  
15 particulièrement problématique lorsqu'elle nécessite la mise en oeuvre de températures élevées : c'est notamment le cas de la distillation des dérivés vinyloaromatiques tels que le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène et autres vinylbenzènes.

De façon à empêcher la polymérisation des monomères à insaturation éthylénique, il est connu dans la technique d'ajouter un ou plusieurs  
20 inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, soit de façon préventive en cours de fabrication, soit encore directement auxdits monomères avant leur utilisation.

Ainsi, pour l'inhibition de la polymérisation du styrène à haute température, US 4 086 147 et US 4 252 615 préconisent l'utilisation de dérivés nitroaromatiques; US 3 988 212 indique la possibilité d'utiliser la N-  
25 nitrosodiphénylamine en combinaison avec du dinitrocrésol; US 5 510 547 enseigne l'association de phénylènediamine et d'hydroxylamine; et SU 1 027 150, JP-1-165 534 et SU 1 139 722 signalent la possibilité d'utiliser des dérivés nitroxydes en tant qu'inhibiteurs de polymérisation radicalaire.

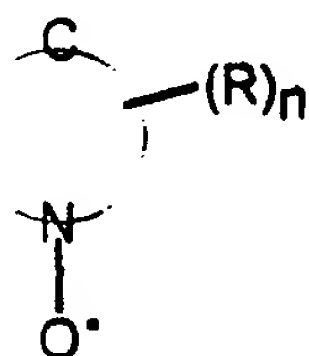
Le plus connu des dérivés nitroxydes décrits dans la littérature est  
30 la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl. Ce composé est cependant très toxique et peu soluble dans de nombreux monomères, à tel point que son utilisation à l'échelle industrielle n'a pas même été envisagée.

De manière générale les inhibiteurs de l'état de la technique sont toxiques, peu stables et/ou présentent une trop faible efficacité.

Ainsi, malgré les nombreuses variantes proposées dans la littérature, la mise au point d'un inhibiteur efficace, stable et économique serait  
5 d'une grande utilité dans la technique.

L'invention a pour objet de fournir une composition destinée à empêcher la polymérisation prématurée de monomères à insaturation éthylénique.

Plus précisément, la composition de l'invention comprend :  
10 un dérivé nitroxyde de formule (I') :



(I')

dans laquelle :

- le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxyde désigne un  
15 électron non apparié,
- C représente avec la fonction nitroxyde un hétérocycle à cinq sommets, saturé ou insaturé et comprenant en position 3 par rapport à la fonction nitroxyde un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre et l'oxygène, étant entendu que lorsque l'hétéroatome est un atome d'azote il porte le cas  
20 échéant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle;
- n représente un entier compris entre 1 et 7 et
- R représente un radical hydrocarboné qui peut être un radical aliphatique acyclique ou cycloaliphatique saturé ou insaturé ou aromatique ou un radical arylalkyle éventuellement substitué ; ou bien deux groupes R portés  
25 par un même carbone de l'hétérocycle constituant avec celui-ci un radical cycloalkyle éventuellement substitué.

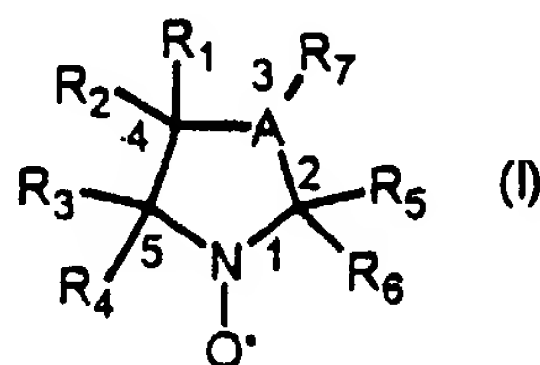
Au sens de l'invention, la chaîne hydrocarbonée symbolisée par C est un hydrocarbyle substitué comme indiqué ci-dessus. Hormis l'hétéroatome et l'azote de la fonction nitroxyde, elle n'incorpore que des atomes de carbone et

d'hydrogène au niveau de son squelette. C'est ainsi qu'aucune fonction cétonique n'est présente dans le squelette dudit hétérocycle.

En ce qui concerne les substituants dudit hétérocycle représentés par R, ils peuvent eux-mêmes être substitués par une fonction hydroxyle, un  
 5 groupe (C<sub>1-22</sub>)alkyle ou (C<sub>1-22</sub>)alkoxy.

Plus particulièrement, la composition revendiquée comprend:

(i) un ou plusieurs nitroxydes de formule (I) :



dans laquelle

10 A représente O, S ou N;

les pointillés désignent la présence éventuelle d'une seule double liaison entre les sommets 2 et 3, 3 et 4 ou 4 et 5 ou bien la présence de deux doubles liaisons entre les sommets 2 et 3 et 4 et 5; étant entendu que lorsque A représente O ou S, une simple liaison est présente entre les sommets 2 et 3 et 4  
 15 et 5;

le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxy désigne un électron non apparié;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1-C22</sub>)alkyle éventuellement substitué par hydroxy ou  
 20 (C<sub>1-C22</sub>)alkyle, un groupe (C<sub>6-C14</sub>)aryle ou un groupe (C<sub>6-C14</sub>)aryl-(C<sub>1-C22</sub>)alkyle, le noyau aryle des groupes aryle et arylalkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1-C22</sub>)alkyle, (C<sub>1-C22</sub>)alkoxy ou hydroxy;

ou bien R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un radical (C<sub>3-C8</sub>)cycloalkyle éventuellement substitué par un  
 25 ou plusieurs groupes (C<sub>1-C22</sub>)alkyle,

étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 3 et 4 ou 4 et 5, l'un au moins de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ne représente rien;

4

$R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle,  $(C_6-C_{14})$ aryle, ou bien  $R_3$  et  $R_4$  représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupe  $(C_3-C_8)$ cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes  $(C_1-C_{22})$ alkyle;

5 étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 4 et 5, l'un au moins de  $R_3$  et  $R_4$  ne représente rien;

$R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle,  $(C_6-C_{14})$ aryle, ou bien  $R_5$  et  $R_6$  représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupe  $(C_3-C_8)$ cycloalkyle  
10 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes  $(C_1-C_{22})$ alkyle;

étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3, l'un au moins de  $R_5$  et  $R_6$  ne représente rien;

$R_7$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $(C_1-C_{22})$ alkyle;

15 étant entendu que  $R_7$  ne représente rien lorsque A représente O ou S ou bien lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3 ou 3 et 4;

(ii) éventuellement en association avec un ou plusieurs véhicules compatibles avec ledit monomère et avec chacun des constituants de la composition.

20 Les monomères à insaturation éthylénique comprennent plus précisément les hydrocarbures oléfiniques tels que styrène,  $\alpha$ -méthylstyrène, divinylbenzène, vinyltoluène et les acides styrènesulfoniques mais également les diènes du type de l'isoprène et du butadiène; les monomères halogénés du type du chlorure de vinyle, du chloroprène, du chlorure de vinylidène, du fluorure de  
25 vinylidène et du fluorure de vinyle; les acides insaturés du type de l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique; les esters insaturés du type de l'acétate de vinyle, du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate d'éthyle, de l'acrylate de méthyle, de l'acrylate ou méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, du bisméthacrylate d'éthylène, du triacrylate de triméthylolpropane, des résines  
30 époxy acrylées et du diacrylate de polyéthylèneglycol; les amides insaturés tels que l'acrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le méthylènebisacrylamide et la N-vinylpyrrolidone; les nitriles insaturés du type de l'acrylonitrile; les éthers



insaturés tels que l'éther de vinyle et de méthyle; les vinylpyridines, le vinylphosphonate de diéthyle et le styrènesulfonate de sodium. Il doit être entendu que cette liste n'est nullement exhaustive, l'invention concernant de manière générale la stabilisation de tout type de monomère à insaturation éthylénique.

Néanmoins, les compositions de l'invention sont particulièrement efficaces dans le cas de la stabilisation des monomères vinylaromatiques du type du styrène, de l' $\alpha$ -méthylstyrène, du vinyltoluène, du divinylbenzène et des acides styrènesulfoniques.

10 Par groupe alkyle on entend un radical hydrocarboné saturé linéaire ou ramifié tels que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle et sec-butyle.

Le groupe cycloalkyle désigne un radical hydrocarboné mono- ou bicyclique saturé. Des exemples en sont cyclopropyle, cyclohexyle, cyclopentyle et cycloheptyle.

Le terme aryle désigne par ailleurs un groupe aromatique mono- ou polycyclique tel que phényle, naphtyle ou anthryle.

Les tailles respectives de ces groupements sont précisées entre parenthèses dans chaque cas.

20 Ainsi, un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle comporte de 1 à 12 atomes de carbone alors qu'un groupe  $(C_1-C_{22})$  comporte de 1 à 22 atomes de carbone. De même,  $(C_3-C_8)$ cycloalkyle désigne un radical cycloalkyle de 3 à 8 atomes de carbone et  $(C_6-C_{14})$ aryle désigne les groupes aryle comprenant de 6 à 14 atomes de carbone.

25 Les pointillés dans la formule (I) des nitroxydes utilisables selon l'invention désignent la présence éventuelle d'une ou deux doubles liaisons.

Lorsque le composé de formule (I) comprend une seule double liaison, celle-ci peut être située entre les sommets 2 et 3 ou 3 et 4 ou 4 et 5.

Lorsque le composé de formule (I) comprend deux doubles liaisons, 30 celles-ci sont respectivement situées entre les sommets 2 et 3 et 4 et 5.

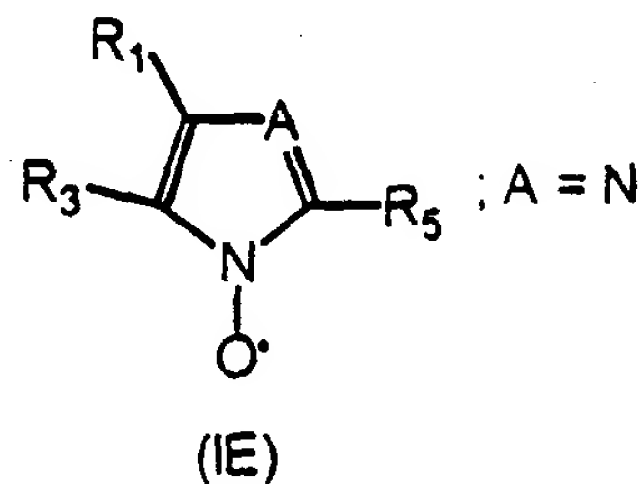
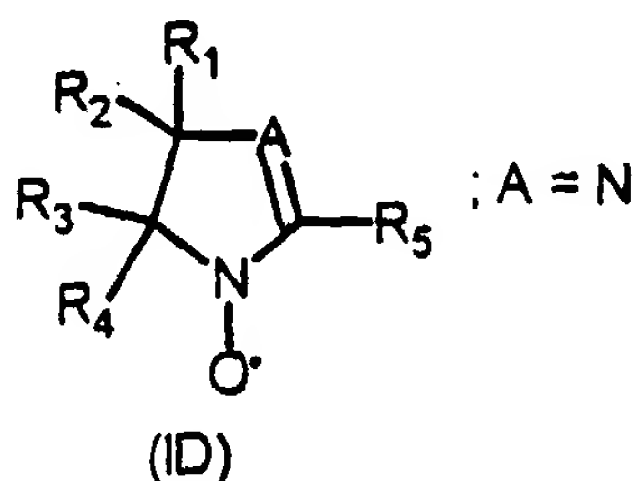
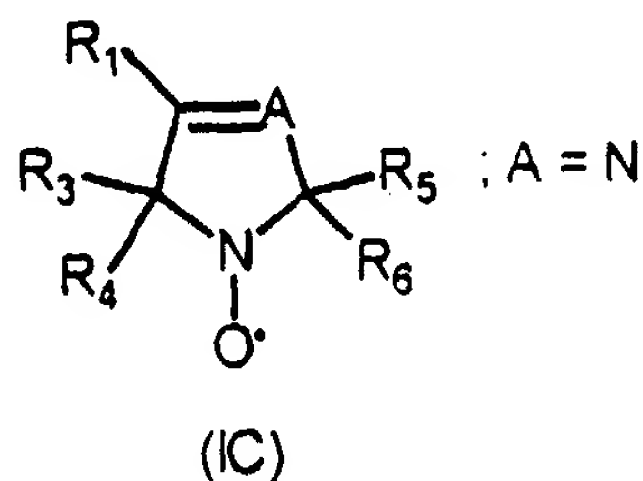
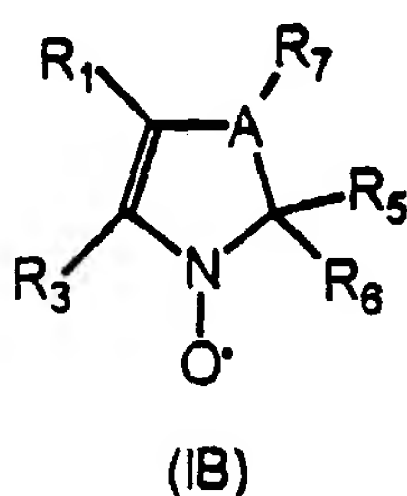
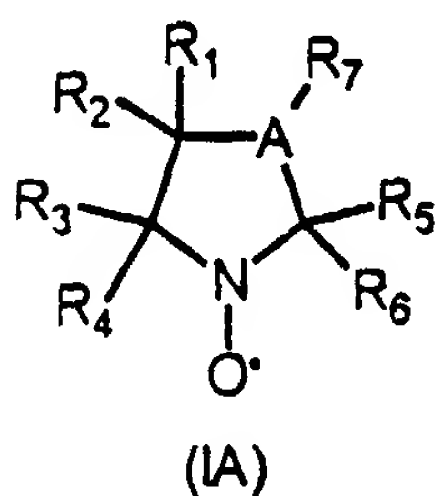
Dans la formule générale ci-dessus, l'un de  $R_1$  et  $R_2$ , l'un de  $R_3$  et  $R_4$  ou/et l'un de  $R_5$  et  $R_6$  peuvent ne pas exister. De même,  $R_7$  peut ne rien représenter.

Dans la mesure où dans la formule (I) chaque atome de carbone est tétravalent, on comprend facilement que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3, l'un de  $R_5$  et  $R_6$  ne représente rien.

De même, lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 4 et 5, l'un de  $R_1$  et  $R_2$  ne représente rien et l'un de  $R_3$  et  $R_4$  ne représente rien. La situation est analogue lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 3 et 4, auquel cas l'un de  $R_1$  et  $R_2$  ne représente rien et  $R_7$  ne représente rien.

Etant donné que l'oxygène et le soufre sont des atomes divalents dans la formule (I) ci-dessus, il va sans dire que lorsque A représente O ou S,  $R_7$  ne représente rien et une simple liaison est respectivement présente entre les sommets 2 et 3 et 3 et 4.

En d'autres termes, les composés de formule (I) ou (I') englobent les composés de formule (IA), (IB), (IC), (ID) et (IE) ci-dessous :

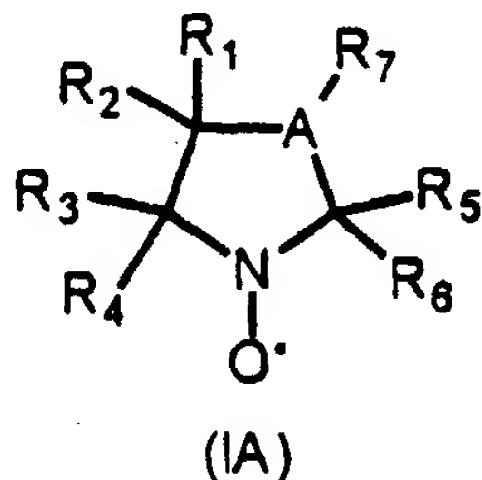




Dans les formules ci-dessus et dans la formule (I), le point accolé à l'atome d'oxygène de la fonction nitroxyl  $\text{-NO}^\bullet$  désigne un électron non apparié. Rappelons que la fonction nitroxyl est la caractéristique des dérivés nitroxydes.

Parmi les nitroxydes de formule I, certains sont particulièrement  
5 préférés.

Sont notamment préférés, les nitroxydes de formule (IA)



dans laquelle :

- les pointillés désignent la présence éventuelle d'une seule double liaison entre  
10 les sommets 3 et 4 ,

- A représente N;

-  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  sont indépendamment un atome d'hydrogène  
ou un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle;

-  $R_7$  représente  $(C_1-C_{22})$ alkyle;

15 -  $R_1$  et  $R_2$  étant tels que définis à la revendication 2,

étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 3 et 4, l'un au moins de  $R_1$  et  $R_2$  ne représente rien et  $R_7$  ne représente rien.

Parmi ces composés, on peut plus particulièrement citer ceux dans  
20 lesquels au moins quatre des substituants  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle.

De préférence, parmi ce sous-groupe de composés, ceux pour lesquels  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent méthyle sont tout particulièrement préférés.

25 A titre représentatif des composés pouvant être utilisés dans la composition revendiquée, on peut notamment citer :

- la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle,

- la 2,2,4,5,5-pentaméthyl-3-imidazoline-1-oxyle,
- la 2,2,5,5-tétraméthyl-4-phényl-3-imidazoline-1-oxyle,
- la 2,4,5,5-tétraméthyl-2-octyl-3-imidazoline-1-oxyle,
- la 2,2,3,5,5-pentaméthyl-4-phénylimidazolidine-1-oxyle.

5       Ainsi, les compositions de l'invention comprenant au moins un nitroxyde de formule (IA) constituent un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention.

      Les compositions de l'invention forment soit des solutions vraies, c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'ingrédients parfaitement miscibles, soit  
10 des émulsions, soit encore des suspensions. Selon un mode de réalisation préféré toutefois, les compositions sont sous la forme de solutions vraies.

      La présence dans la composition d'un ou plusieurs véhicules est facultative. Elle peut s'avérer nécessaire cependant lorsque la solubilité des constituants nitroxydes de la composition dans le monomère à stabiliser est  
15 faible, voire insuffisante. En ce cas en effet, il est préférable d'incorporer à la composition un ou plusieurs véhicules compatibles d'une part avec le monomère à stabiliser, et d'autre part avec chacun des autres constituants de la composition. Par « compatible » on entend selon l'invention un véhicule qui soit chimiquement inerte vis-à-vis des différents ingrédients de la composition et du  
20 monomère. La nature du véhicule dépend donc des différents constituants en présence ainsi que de la nature même du monomère.

      Lorsque le monomère est un dérivé vinylaromatique, des véhicules particulièrement appropriés sont le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone, le méthylphénylcarbinol ou des  
25 mélanges de ces solvants. On préfère utiliser en ce cas l'éthylbenzène. On remarquera néanmoins que ces solvants conviennent dans le cas d'un grand nombre des monomères à insaturation éthylénique.

      Suivant la nature du monomère à stabiliser, l'homme du métier déterminera facilement la meilleure combinaison de nitroxydes et de solvants  
30 conduisant aux meilleurs résultats. Par exemple, dans le cas de nitroxydes particulièrement insolubles dans le monomère considéré, on peut soit incorporer à la composition le solvant approprié, soit changer le constituant nitroxyde ou lui

additionner un nitroxyde présentant au niveau des substituants  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_7$ , des groupes lipophiles, par exemple des groupes  $(C_6-C_{22})$ alkyle,  $(C_3-C_8)$ cycloalkyle substitué par un ou plusieurs  $(C_6-C_{22})$ alkyle,  $(C_6-C_{14})$ aryle ou  $(C_6-C_{14})$ aryl- $(C_1-C_{22})$ alkyle.

5 De manière préférée, les compositions de l'invention renferment en outre un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques. De tels composés sont connus dans la technique en tant que retardateur de polymérisation. Il est également connu de les associer à des inhibiteurs de polymérisation. Précisons que l'inhibiteur de polymérisation empêche la polymérisation jusqu'à un certain  
10 temps au-delà duquel la réaction de polymérisation démarre normalement. Ce temps est le temps d'induction. Plus le temps d'induction est long, plus l'inhibition est efficace. Le rôle du retardateur est différent. Il n'empêche pas la polymérisation mais ralentit la cinétique de polymérisation. On observe une synergie plus ou moins importante par association d'un inhibiteur et d'un  
15 retardateur. Ainsi, les compositions de l'invention contenant au moins un retardateur de polymérisation et au moins un inhibiteur de polymérisation forment un objet préféré de l'invention.

Le dérivé nitroaromatique est avantageusement choisi parmi les 1,3-dinitrobenzène, 1,4-dinitrobenzène, 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2-nitro-4-  
20 méthylphénol, 2,4-dinitro-1-naphthol, 2,4,6-trinitrophénol (acide picrique), 2,4-dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrochlorobenzène, 2,4-dinitrophénol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, 4-cyano-2-nitrophénol, et 3-iodo-4-cyano-5-nitrophénol.

On préfère utiliser les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrophénol et 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, le 2,4-dinitro-6-  
25 sec-butylphénol étant particulièrement avantageux.

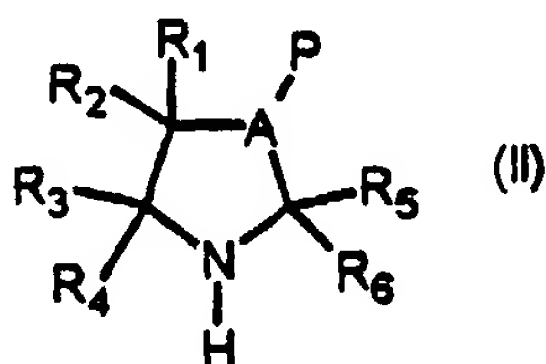
Les dérivés nitroaromatiques sont ajoutés à la composition de telle sorte que le rapport de la masse totale des constituants de type nitroxyde de formule I à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80, mieux encore entre  
30 60/40 et 40/60. Ce rapport pondéral est calculé en faisant le rapport de la quantité totale (en poids) des nitroxydes de formule I présents dans la

composition à la quantité totale (en poids) des dérivés nitroaromatiques de la composition.

Les compositions de l'invention peuvent contenir d'autres inhibiteurs de polymérisation tels que des hydroquinones; des catéchols du type du tert-butyl-catéchol; des phénols alkylés; des nitrosophénols et des nitrosophénylhydroxylamines ou tout autre inhibiteur connu dans la technique à condition que ceux-ci soient compatibles avec les autres ingrédients de la composition dans les conditions opératoires auxquelles est soumis le monomère à stabiliser.

Certains nitroxydes de formule (I') et (I) sont commerciaux. Les autres sont facilement préparés par l'homme du métier à partir de produits commerciaux.

De façon générale, les composés de formule (I') et (I) dans lesquels A est O ou N sont obtenus par mise en oeuvre d'un procédé comprenant l'oxydation d'un composé de formule (II) :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  sont tels que définis ci-dessus et P est un groupe protecteur de l'azote, lorsque A représente N, ou bien P ne représente rien, lorsque A représente O.

En tant qu'agent oxydant, on préfère utiliser un hydroperoxyde tel que l'hydroperoxyde de tert-butyle ou un peracide tel que l'acide m-chloroperbenzoïque, l'acide monoperphthalique ou le sel de magnésium de monoperoxyphthalate (MMPP).

La réaction d'oxydation est de préférence réalisée en présence de 1 à 3 équivalents molaires d'agent oxydant par rapport à la quantité totale d'amine cyclique de formule (II), dans un solvant, par exemple un solvant aprotique polaire tel qu'un hydrocarbure halogéné du type du dichlorométhane.

## II

La température réactionnelle peut être ajustée entre -10 et +30° C. De manière avantageuse, l'oxydation a lieu à température ambiante dans le dichlorométhane.

Le groupe protecteur P est un groupe protecteur de fonction amine, non oxydable dans les conditions d'oxydation mises en jeu.

L'homme du métier sélectionnera facilement ce groupe en fonction de la réactivité de la fonction amine que l'on souhaite oxyder. Pour cela, il pourra s'inspirer de Protective Groups in Organic Chemistry, 2nd Edition, T.W. Green et P.G.M. Wuts, Wiley, 1991.

De façon préférée, le groupe P est une fonction formyle.

Lorsque A est protégé par P, l'oxydation du composé de formule (II) ne conduit pas directement à un composé de formule (I). C'est la déprotection de l'atome d'azote porteur de la fonction P qui permettra d'isoler un composé de formule (I) dans lequel R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène.

Les conditions de déprotection dépendent naturellement de la nature du groupe protecteur et sont facilement déterminées par l'homme du métier. Lorsque P est un groupe formyle celui-ci peut être hydrolysé par action d'une base telle que la potasse. Des conditions optimales pour cette réaction d'hydrolyse sont une température de 30 à 60° C, de préférence de 40 à 50° C et un milieu méthanol/eau, par exemple constitué de 2 à 5 parties en volume de méthanol pour une partie en volume d'eau.

Les composés de formule (I) dans lesquels R<sub>7</sub> représente (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle sont facilement obtenus par alkylation des composés de formule (I) correspondants dans lesquels R<sub>7</sub> représente hydrogène. Cette réaction d'alkylation peut être réalisée de façon conventionnelle par action d'un agent alkylant tel qu'un sulfate de dialkyle en présence d'une base telle que la potasse et au reflux d'un solvant protique polaire tel que le méthanol. D'autres agents d'alkylation sont utilisables tels qu'un halogénure d'alkyle.

Les composés de formule II sont facilement accessibles soit parce qu'ils sont commerciaux, soit parce qu'ils sont facilement synthétisés à partir de produits commerciaux selon des méthodes connues.



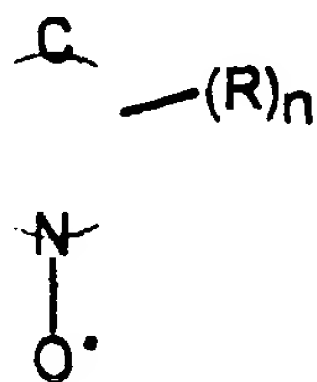
Pour la synthèse de ces différents composés de formule II on pourra s'inspirer des publications suivantes : J.F.W. Keana, J. Am. Chem. Soc. 100 (3), 1978, 934-937; J.F.W. Keana, J. Org. Chem., 53, 1988, 2365-2367.

Les dérivés nitroaromatiques sont par ailleurs des produits  
5 disponibles dans le commerce.

Les compositions de l'invention sont facilement préparées par mélange des différents constituants. Un chauffage du mélange réactionnel sous agitation peut être envisagé dans certains cas pour dissoudre le(s) dérivé(s) nitroaromatique(s) et/ou le(s) constituant(s) de type nitroxyde.

10 L'invention a par ailleurs pour objet un procédé permettant d'empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique. Ce procédé comprend, par exemple, l'addition audit monomère, d'une quantité efficace d'une composition de l'invention telle que définie ci-dessus.

15 De manière plus générale le procédé de l'invention comprend l'addition à un monomère à insaturation éthylénique, d'une quantité efficace d'un ou plusieurs nitroxydes de formule (I') :



(I')

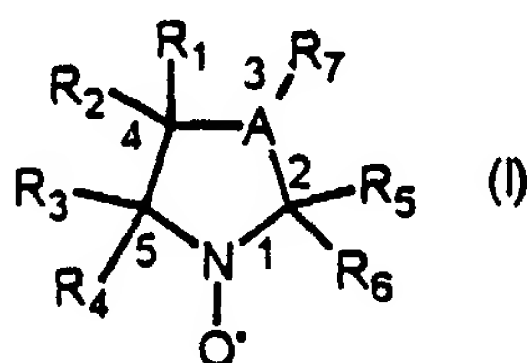
20 dans laquelle :

- le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxyde désigne un électron non apparié,
- C représente avec la fonction nitroxyde un hétérocycle à cinq sommets, saturé ou insaturé et comprenant en position 3 par rapport à la  
25 fonction nitroxyde un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre et l'oxygène, étant entendu que lorsque l'hétéroatome est un atome d'azote il porte le cas échéant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle;
- n représente un entier compris entre 1 et 7 et



- R représente un radical hydrocarboné qui peut être un radical aliphatique acyclique ou cycloaliphatique saturé ou insaturé ou aromatique ou un radical arylalkyle éventuellement substitué ; ou bien deux groupes R portés par un même carbone de l'hétérocycle constituent avec celui-ci un radical cycloalkyle éventuellement substitué.

Plus particulièrement, le procédé de l'invention comprend l'addition d'au moins un nitroxyde de formule (I) :



dans laquelle

A représente O, S ou N;

les pointillés désignent la présence éventuelle d'une seule double liaison entre les sommets 2 et 3, 3 et 4 ou 4 et 5 ou bien la présence de deux doubles liaisons entre les sommets 2 et 3 et 4 et 5; étant entendu que lorsque A représente O ou S, une simple liaison est présente entre les sommets 2 et 3 et 4 et 5;

le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxy désigne un électron non apparié;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle éventuellement substitué par hydroxy ou (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, un groupe (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)aryle ou un groupe (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, le noyau aryle des groupes aryle et arylalkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkoxy ou hydroxy;

ou bien R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un radical (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle,

étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 3 et 4 ou 4 et 5, l'un au moins de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ne représente rien;

$R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle,  $(C_6-C_{14})$ aryle, ou bien  $R_3$  et  $R_4$  représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupe  $(C_3-C_8)$ cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes  $(C_1-C_{22})$ alkyle;

5 étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 4 et 5, l'un au moins de  $R_3$  et  $R_4$  ne représente rien;

$R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle,  $(C_6-C_{14})$ aryle, ou bien  $R_5$  et  $R_6$  représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupe  $(C_3-C_8)$ cycloalkyle  
10 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes  $(C_1-C_{22})$ alkyle;

étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3, l'un au moins de  $R_5$  et  $R_6$  ne représente rien;

$R_7$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $(C_1-C_{22})$ alkyle;

étant entendu que  $R_7$  ne représente rien lorsque A représente O  
15 ou S ou bien lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3 ou 3 et 4.

Il va sans dire que ce procédé est préféré lorsqu'il implique l'addition audit monomère d'au moins un nitroxyde préféré selon l'invention, c'est-à-dire l'addition d'au moins un nitroxyde de formule (IA), mieux encore d'au  
20 moins un nitroxyde de formule (IA) dans laquelle au moins quatre des substituants  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle et plus préférentiellement d'au moins un nitroxyde de formule (IA) dans laquelle  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent méthyle.

Une manière préférée de stabiliser le monomère est de lui ajouter  
25 un dérivé nitroxyde choisi parmi :

- la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle,
  - la 2,2,4,5,5-pentaméthyl-3-imidazoline-1-oxyle,
  - la 2,2,5,5-tétraméthyl-4-phényl-3-imidazoline-1-oxyle,
  - la 2,4,5,5-tétraméthyl-2-octyl-3-imidazoline-1-oxyle,
  - 30 - la 2,2,3,5,5-pentaméthyl-4-phénylimidazolidine-1-oxyle,
- et plus préférentiellement, la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle.

La quantité de nitroxyde à ajouter pour obtenir une inhibition efficace de la polymérisation varie dans une large mesure. Elle est fonction du monomère à stabiliser et des conditions opératoires auxquelles est soumis ce monomère. Il est clair qu'à des températures élevées, la quantité d'inhibiteur sera plus importante. Le procédé de l'invention est en effet applicable pour la stabilisation du monomère, en cours de fabrication et de purification. Or, il n'est pas rare que la purification soit réalisée par distillation du monomère, la température au niveau du rebouilleur pouvant dépasser les 150° C.

Ainsi, la quantité idéale d'inhibiteur devra être évaluée au cas par cas.

Quoi qu'il en soit, à titre indicatif, une quantité totale de dérivé nitroxyde de formule (I) comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm suffit généralement, cette quantité étant exprimée par rapport au poids total du monomère à stabiliser.

Il doit être entendu que la quantité totale de dérivé nitroxyde de formule (I) désigne la somme des teneurs en chaque nitroxyde de formule (I).

Ainsi qu'indiqué précédemment, il est souhaitable d'ajouter au monomère une quantité efficace d'un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques en tant que retardateur de polymérisation. En tant que retardateur préféré, on peut mentionner à nouveau les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, et 2,4-dinitrophénol, mais surtout le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

La proportion du ou des retardateurs de type nitroaromatique est de préférence telle que le rapport de la masse totale de constituants de type nitroxyde de formule I à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est comprise entre 90/10 et 10/90, mieux encore entre 80/20 et 20/80.

L'inhibiteur de polymérisation radicalaire et le dérivé nitroaromatique peuvent être additionnés au monomère de façon tout-à-fait conventionnelle. Le point d'introduction, dans le cas d'une distillation, est très variable : on peut envisager d'ajouter chacun de ces composés au niveau de l'échangeur de chaleur, des conduites, des pompes, du rebouilleur, des compresseurs ou plus généralement de containers. Il doit être entendu que

l'addition peut être réalisée en continu ou bien répétée dans le temps en un ou différents sites particuliers.

Selon l'invention, il est possible d'envisager l'addition simultanée ou séparée de l'inhibiteur de type nitroxyde et du dérivé de type nitroaromatique.

5 De façon à augmenter l'efficacité de l'inhibition, il est recommandé d'incorporer au monomère à stabiliser de l'oxygène ou de l'air, en quantité efficace, en même temps qu'on lui ajoute l'inhibiteur de formule (I). Cet ajout d'air permet de renforcer l'activité d'inhibition du composé nitroxyde.

10 Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux en termes d'efficacité de l'inhibition mais aussi en raison de la stabilité des nitroxydes de formule (I).

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et concernent des modes de réalisation préférés de l'invention.

15

### **EXEMPLE 1**

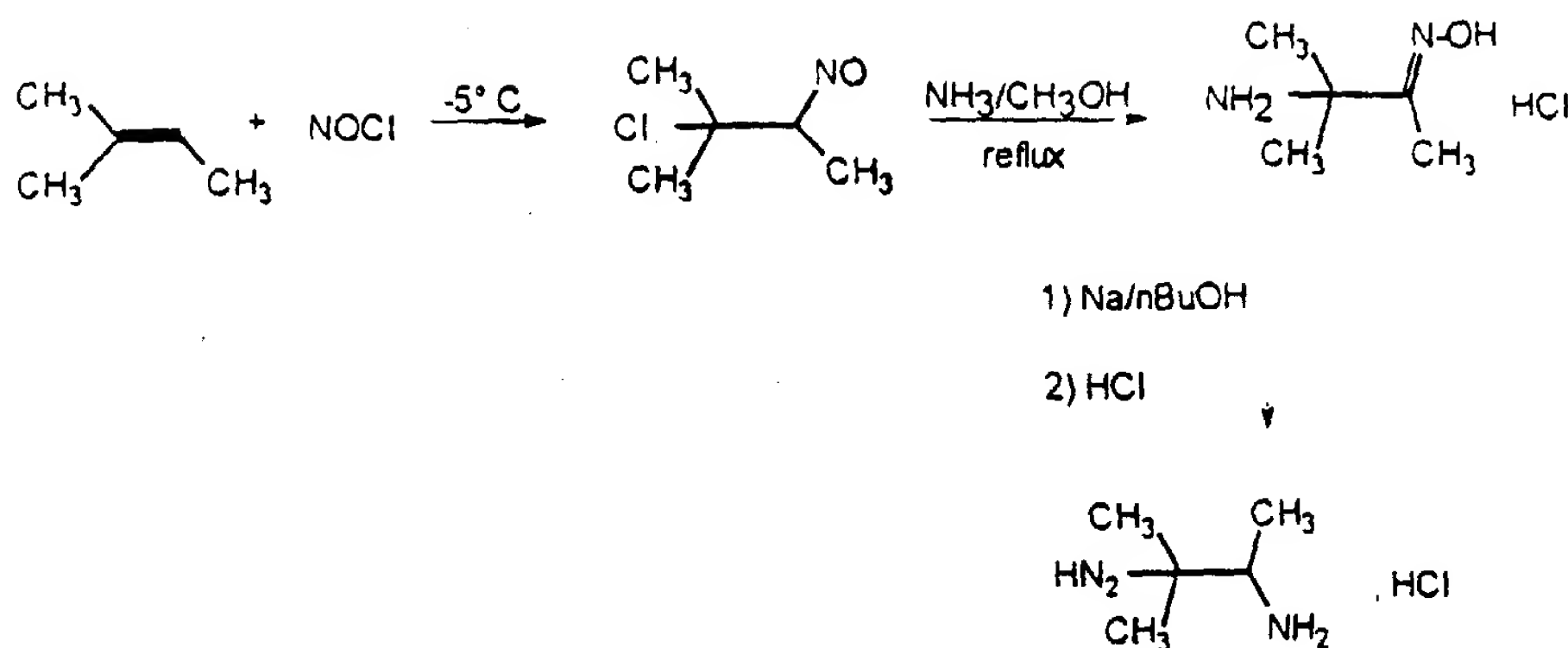
#### **Procédé de préparation de la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle**

20

##### **a) 2-méthyl-2,3-diaminobutane**

Ce composé est préparé en utilisant le procédé décrit dans US 4 681 948 au départ d'isoprène. Le schéma réactionnel suivi est rappelé ci-dessous (schéma 1) :

17



SCHEMA 1

5

**b) 2,2,3,5,5-pentaméthylimidazolidine**

On introduit successivement dans un réacteur de 250 ml placé sous atmosphère d'azote : du toluène (100 ml), de l'acétone (33,8 g; 770 mmol; 10 éq.), du carbonate de potassium anhydre (10 g), de l'acide p-toluène-sulfonique monohydraté (40 mg) et du 2-méthyl-2,3-diaminobutane (7,86 g; 77 mmol; 1 éq.). On porte 24 heures au reflux sous bonne agitation. On chasse les solvants sous pression réduite puis l'imidazolidine attendue est distillée sous pression réduite (~ 60° C / 12 mm Hg). On obtient 7,5 g de l'imidazolidine du titre sous forme d'une huile incolore qui a tendance à cristalliser à température ambiante.

15

**c) 1-formyl-2,2,4,4,5-pentaméthyl-imidazolidine**

On prépare de l'anhydride formique-acétique avec un mélange d'anhydride acétique (6 g; 59 mmol; 1,2 éq.) et d'acide formique (2,7 g; 59 mmol; 1,2 éq.), agité 2 heures à 55° C.

Cette solution est ensuite refroidie puis additionnée lentement à une solution de 2,2,3,5,5-pentaméthylimidazolidine (7g; 49 mmol; 1 éq.) dans

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) maintenue à 0° C. On laisse revenir à 25° C puis on maintient l'agitation 12 heures. Le milieu réactionnel est lavé par une solution aqueuse saturée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 ml). La phase organique est concentrée à l'évaporateur rotatif. On obtient une huile jaune pâle. Après quelques heures à +4° C, cette  
5 huile cristallise. le solide est recristallisé dans un mélange hexane/acétate d'éthyle (1/1). L'imidazolidine attendue est obtenue sous forme de cristaux blancs (5,1 g).

**d) 2,2,3,5,5-pentaméthyl-4-formyl-imidazolidine-1-oxyle**

10 On prépare une solution contenant le produit obtenu à l'étape c) (5g; 29 mmol; 1 éq.), Mo(CO)<sub>6</sub> (50 mg) dans du 1,2-dichloroéthane (30 ml). On porte cette solution au reflux puis on ajoute, goutte à goutte, une solution 4M d'hydroperoxyde de tert-butyle (14,5 ml; 58 mmol; 2 éq.) dans du 1,2-dichloroéthane. On maintient au reflux et sous agitation pendant 4 heures. Le  
15 milieu réactionnel est ensuite lavé par une solution aqueuse à 5 % de sulfite de sodium (100 ml). La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (2 x 50 ml) puis les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> et concentrées sous pression réduite. Le résidu est cristallisé dans l'hexane. On obtient le nitroxyde attendu sous la forme de cristaux jaune-orangé (4,5 g).

20

**e) 2,2,3,5,5-pentaméthylimidazolidine-1-oxyle**

Le nitroxyde obtenu à l'étape d) (4 g; 21 mmol; 1 éq.) est dissous dans une solution faite à partir de KOH (10 g), de méthanol (30 ml) et d'eau (8 ml). Cette solution est portée à 45° C et agitée 21 heures. Les solvants sont  
25 chassés à l'évaporateur rotatif puis le résidu est repris au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) et filtré sur une colonne de célite. Le filtrat est séché sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et concentré à l'évaporateur rotatif. Le produit attendu est ainsi obtenu sous forme d'un solide marron (3,1 g).

30

**f) 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle**

Le nitroxyde obtenu à l'étape e) (3,0 g; 19 mmol; 1 éq.) est mis en solution dans du toluène (30 ml). On porte au reflux puis on ajoute goutte à



19

goutte une solution de diméthylsulfate (2,4 g; 19 mmol; 1 éq.) dans du toluène (30 ml). On maintient 1 heure au reflux et sous agitation. Le milieu réactionnel est lavé par une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium (2 x 50 ml). La phase organique est séchée sur  $K_2CO_3$  puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est cristallisé dans un mélange AcOEt/hexane. Le nitroxyde attendu est ainsi obtenu après filtration sous forme de cristaux orange (2,7 g; m.p. 43-45° C).

## EXEMPLE 2

10

Afin d'évaluer les propriétés d'inhibition des produits en référence, vis-à-vis de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques, des tests d'inhibition avec le styrène ont été entrepris.

Avant chaque test, le styrène utilisé (commercialisé par la Société Merck) est préalablement déstabilisé par passage sur une colonne d'alumine activée (obtenu auprès de la Société Procatalse) afin d'éliminer totalement le tertbutylcatéchol initialement présent à raison de 15-20 ppm.

Le styrène résultant (10 ml) est placé dans un tube à essai et la quantité adéquate d'inhibiteur est alors ajoutée. De l'argon est introduit dans le ciel du réacteur par bullage (5 min.) ainsi que dans la phase liquide par barbotage (5 min.). Le tube est fermé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 100° C pendant 2 heures.

Le taux de polymère formé au bout de 2 heures est déterminé par la méthode de précipitation dans le méthanol. A cette fin, un échantillon refroidi de 10 ml de styrène est transvasé dans un flacon en verre contenant 50 ml de méthanol environ, afin de précipiter le polystyrène formé, insoluble dans le méthanol. Ce milieu est ensuite filtré sur filtre millipore puis le résidu (correspondant au polymère formé) est séché en étuve à 40° C avant d'être pesé.

30

Les résultats des tests sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

Inhibiteur	Teneur par rapport du styrène (ppm)	Taux de polymère formé (%)
blanc	0	5,72
HMIO	20	0,00
DNBP	20	1,04
DNP	20	0,74
HMIO	100	0,00
DNBP	100	0,35
DNP	100	0,36
DNBP/HMIO	50/50	0,00
DNP/HMIO	50/50	0,00

HMIO = 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle

5 DNBP = 2,4-dinitro-6-sec-butyl-phénol

DNP = 2,4-dinitrophénol.

Les résultats montrent que la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle est un excellent inhibiteur de la polymérisation du styrène et qu'elle peut  
10 être utilisée soit seule, soit en combinaison avec des composés dinitrophénoliques.

### EXEMPLE 3

En reproduisant le protocole décrit en exemple 2, il a été évalué les  
15 propriétés d'inhibition d'autres produits conformes à l'invention vis-à-vis de la polymérisation radicalaire du styrène.

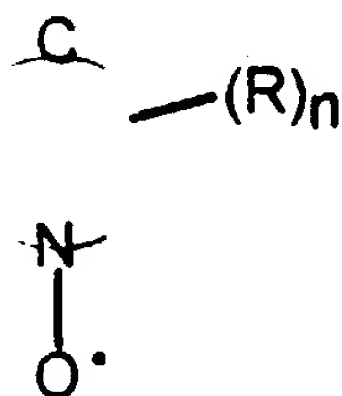
Les résultats sont présente dans le Tableau II ci-après.

21  
TABLEAU II

	Teneur par rapport au styrène (ppm)	Taux de polymère formé
2,2,4,5,5-pentaméthyl-3-imidazoline- 1-oxyle	100	0
2,2,5,5-tétraméthyl-4-phényl-3- imidazoline-1-oxyle	100	0
2,4,5,5-tétraméthyl-2-octyl-3- imidazoline-1-oxyle	100	0
2,2,3, 5,5-tétraméthyl-4-phényl- imidazolidine-1-oxyle	100	0

## REVENDICATIONS

1. Composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un dérivé nitroxyde de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxyde désigne un électron non apparié,

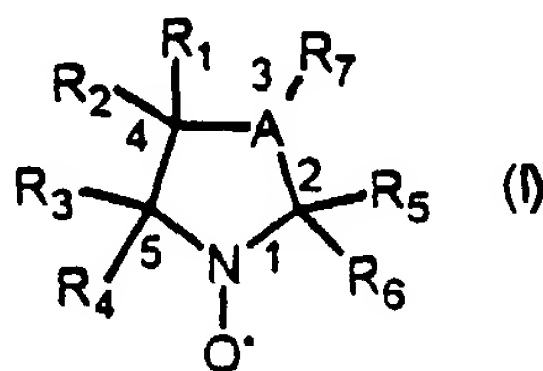
- C représente avec la fonction nitroxyde un hétérocycle à cinq sommets, saturé ou insaturé et comprenant en position 3 par rapport à la fonction nitroxyde un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre et l'oxygène, étant entendu que lorsque l'hétéroatome est un atome d'azote il porte le cas échéant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle;

- n représente un entier compris entre 1 et 7 et

- R représente un radical hydrocarboné qui peut être un radical aliphatique acyclique ou cycloaliphatique saturé ou insaturé ou aromatique ou un radical arylalkyle éventuellement substitué ; ou bien deux groupes R portés par un même carbone de l'hétérocycle constituent avec celui-ci un radical cycloalkyle éventuellement substitué.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend

(i) un ou plusieurs nitroxydes de formule (I) :



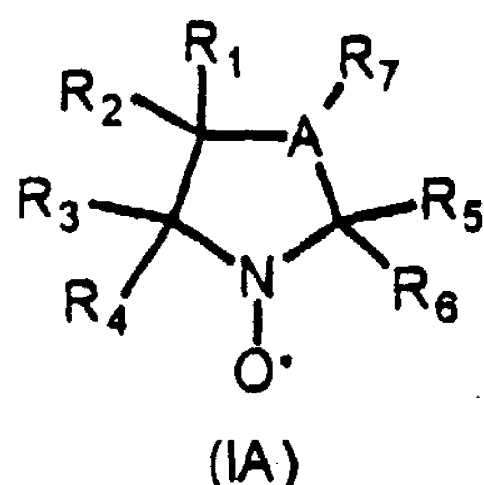
dans laquelle

- A représente O, S ou N;
- les pointillés désignent la présence éventuelle d'une seule double liaison entre les sommets 2 et 3, 3 et 4 ou 4 et 5 ou bien la présence de deux doubles liaisons entre les sommets 2 et 3 et 4 et 5; étant entendu que lorsque A représente O ou S, une simple liaison est présente entre les sommets 2 et 3 et 4 et 5;
- le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxyle désigne un électron non apparié;
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle éventuellement substitué par hydroxy ou (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, un groupe (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)aryle ou un groupe (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, le noyau aryle des groupes aryle et arylalkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkoxy ou hydroxy;
- ou bien R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un radical (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 3 et 4 ou 4 et 5, l'un au moins de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ne représente rien;
- R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)aryle, ou bien R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupe (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle; étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 4 et 5, l'un au moins de R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ne représente rien;
- R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)aryle, ou bien R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupe (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle; étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3, l'un au moins de R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> ne représente rien;
- R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle;

étant entendu que  $R_7$  ne représente rien lorsque A représente O ou S ou bien lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3 ou 3 et 4;

(ii) éventuellement en association avec un ou plusieurs véhicules compatibles avec ledit monomère et avec chacun des constituants de la composition.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un nitroxyde de formule (IA) :



10 dans laquelle :

- les pointillés désignent la présence éventuelle d'une seule double liaison entre les sommets 3 et 4 ,
- A représente N;
- $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  sont indépendamment un atome d'hydrogène
- 15 ou un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle;
- $R_7$  représente  $(C_1-C_{22})$ alkyle;
- $R_1$  et  $R_2$  étant tels que définis à la revendication 2,

20 étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 3 et 4, l'un au moins de  $R_1$  et  $R_2$  ne représente rien et  $R_7$  ne représente rien.

4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce qu'au moins quatre des substituants  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent un groupe  $(C_1-C_{12})$ alkyle.

5. Composition selon la revendication 2, 3, ou 4 caractérisée en ce

25 que les substituants  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent un groupe méthyle.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un dérivé choisi parmi:



- la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle,
- la 2,2,4,5,5-pentaméthyl-3-imidazoline-1-oxyle,
- la 2,2,5,5-tétraméthyl-4-phényl-3-imidazoline-1-oxyle,
- la 2,4,5,5-tétraméthyl-2-octyl-3-imidazoline-1-oxyle,
- la 2,2,3,5,5-pentaméthyl-4-phénylimidazolidine-1-oxyle.

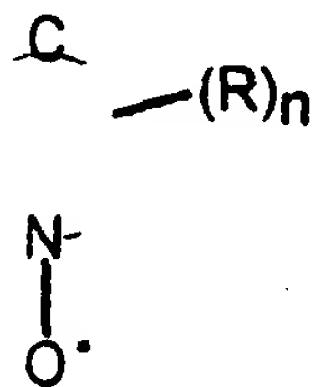
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de véhicule un ou plusieurs solvants choisis parmi le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone et le méthylphénylcarbinol.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un dérivé nitroaromatique.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le dérivé nitroaromatique est choisi parmi le 2,6-dinitro-4-méthylphénol, le 2,4-dinitro-6-méthylphénol, le 2,4-dinitrophénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol et le 2-nitro-4-méthylphénol, le dérivé nitroaromatique étant de préférence le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que le rapport de la masse totale des constituants nitroxydes à la masse totale des constituants de type dérivé nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80.

11. Procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique, comprenant l'addition audit monomère d'une quantité efficace d'un ou plusieurs nitroxydes de formule (I') :



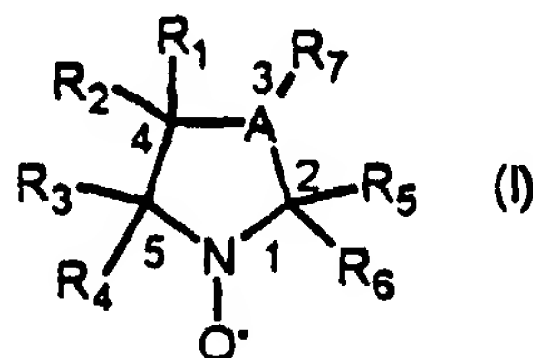
(I')

dans laquelle :

- le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxyde désigne un électron non apparié,

- C représente avec la fonction nitroxyle un hétérocycle à cinq sommets, saturé ou insaturé et comprenant en position 3 par rapport à la fonction nitroxyle un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre et l'oxygène, étant entendu que lorsque l'hétéroatome est un atome d'azote il porte le cas échéant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle;
- n représente un entier compris entre 1 et 7 et
- R représente un radical hydrocarboné qui peut être un radical aliphatique acyclique ou cycloaliphatique saturé ou insaturé ou aromatique ou un radical arylalkyle éventuellement substitué ; ou bien deux groupes R portés par un même carbone de l'hétérocycle constituent avec celui-ci un radical cycloalkyle éventuellement substitué.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'au moins un des nitroxydes a pour formule (I) :



- dans laquelle
- A représente O, S ou N;
  - les pointillés désignent la présence éventuelle d'une seule double liaison entre les sommets 2 et 3, 3 et 4 ou 4 et 5 ou bien la présence de deux doubles liaisons entre les sommets 2 et 3 et 4 et 5; étant entendu que lorsque A représente O ou S, une simple liaison est présente entre les sommets 2 et 3 et 4 et 5;
  - le point sur l'atome d'oxygène de la fonction nitroxyle désigne un électron non apparié;
  - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle éventuellement substitué par hydroxy ou (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, un groupe (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)aryle ou un groupe (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, le noyau aryle des groupes aryle et arylalkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkoxy ou hydroxy;

- ou bien  $R_1$  et  $R_2$  représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un radical ( $C_3-C_8$ )cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes ( $C_1-C_{22}$ )alkyle,

étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 3 et 4 ou 4 et 5, l'un au moins de  $R_1$  et  $R_2$  ne représente rien;

-  $R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe ( $C_1-C_{12}$ )alkyle, ( $C_6-C_{14}$ )aryle, ou bien  $R_3$  et  $R_4$  représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupe ( $C_3-C_8$ )cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes ( $C_1-C_{22}$ )alkyle;

étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 4 et 5, l'un au moins de  $R_3$  et  $R_4$  ne représente rien;

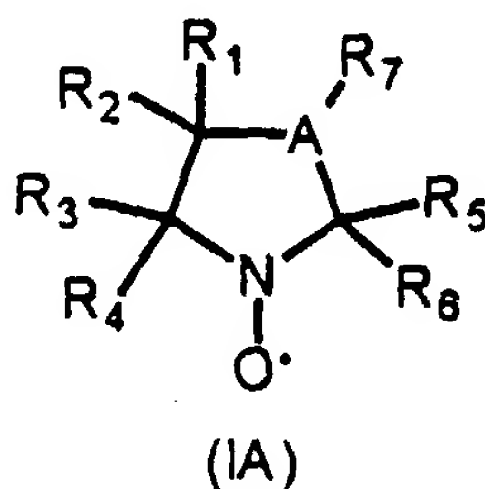
-  $R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe ( $C_1-C_{12}$ )alkyle, ( $C_6-C_{14}$ )aryle, ou bien  $R_5$  et  $R_6$  représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupe ( $C_3-C_8$ )cycloalkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes ( $C_1-C_{22}$ )alkyle;

étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3, l'un au moins de  $R_5$  et  $R_6$  ne représente rien;

-  $R_7$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe ( $C_1-C_{22}$ )alkyle;

étant entendu que  $R_7$  ne représente rien lorsque A représente O ou S ou bien lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 2 et 3 ou 3 et 4.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'au moins un desdits nitroxydes a pour formule (IA)



dans laquelle :

- les pointillés désignent la présence éventuelle d'une seule double liaison entre les sommets 3 et 4 ,

- A représente N;  
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> sont indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle;

- R<sub>7</sub> représente (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyle;  
5 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> étant tels que définis à la revendication 12, étant entendu que lorsqu'une double liaison est présente entre les sommets 3 et 4, l'un au moins de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ne représente rien et R<sub>7</sub> ne représente rien.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'au moins quatre des substituants R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent un groupe (C<sub>1</sub>-  
10 C<sub>12</sub>)alkyle.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent méthyle.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'au moins un desdits nitroxydes est choisi parmi :

- 15
- la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyle,
  - la 2,2,4,5,5-pentaméthyl-3-imidazoline-1-oxyle,
  - la 2,2,5,5-tétraméthyl-4-phényl-3-imidazoline-1-oxyle,
  - la 2,4,5,5-tétraméthyl-2-octyl-3-imidazoline-1-oxyle,
  - la 2,2,3,5,5-pentaméthyl-4-phénylimidazolidine-1-oxyle.

20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que la quantité totale de nitroxyde ajoutée, est comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 100 ppm par rapport au poids total dudit monomère.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre, audit monomère, un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques, notamment choisis parmi le 2,6-dinitro-4-méthylphénol, le 2,4-dinitro-6-méthylphénol, le 2,4-dinitrophénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol et le 2-nitro-4-méthylphénol.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre audit monomère le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisé en ce que le rapport de la masse totale des constituants nitroxydes à la masse totale des constituants de type dérivé nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence 80/20 et 20/80.

5 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 20, caractérisé en ce que ledit monomère à insaturation éthylénique est un monomère vinylaromatique, de préférence choisi parmi le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène et les acides styrènesulfoniques.

10 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on incorpore audit monomère une quantité efficace d'air ou d'oxygène propre à améliorer l'activité du ou des nitroxydes.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00702

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K15/30 C07C15/44 C07C309/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C07B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 697 386 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 21 February 1996 see claims	1
A	<p style="text-align: center;">---</p> PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 427 (C-639), 22 September 1989 & JP 01 165534 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD), 29 June 1989, cited in the application see abstract <p style="text-align: center;">-----</p>	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 1998

Date of mailing of the international search report

24/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 98/00702

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0697386 A	21-02-1996	DE 19515450 A	22-02-1996
		CN 1119636 A	03-04-1996
		CZ 9502114 A	15-05-1996
		JP 8059524 A	05-03-1996
		PL 310071 A	04-03-1996
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. de Internationale No

PCT/FR 98/00702

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C09K15/30 C07C15/44 C07C309/29

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C C07B C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 697 386 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 21 février 1996 voir revendications	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 427 (C-639), 22 septembre 1989 & JP 01 165534 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD), 29 juin 1989, cité dans la demande voir abrégé	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### Categories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/07/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Geyt, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de internationale No

PCT/FR 98/00702

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0697386 A	21-02-1996	DE 19515450 A	22-02-1996
		CN 1119636 A	03-04-1996
		CZ 9502114 A	15-05-1996
		JP 8059524 A	05-03-1996
		PL 310071 A	04-03-1996
-----			